ملخص الوحدة 01: المتابعة الزمنية لتحول كيميائي.

معارف ومكتسبات سابقة أساسية

كمية المادة n

$n = \frac{m}{M}$ ، $n = \frac{V_g}{V_M}$ ، $n = \frac{N}{N_A}$ ، $n = C.V$ ، $C_m = \frac{m}{V}$

n	كمية المادة مقدرة بالمول (mol).
m	الكتلة مقدرة بالغرام (g).
M	الكتلة المولية $(g.mol^{-1})$.
V_g	حجم الغاز مقدر باللتر (l).
V_M	الحجم المولي $(l.mol^{-1})$ (في الشروط النظامية: $V_M = 22,4l.mol^{-1}$).
N	عدد الدقائق أو الذرات أو النويات ...
N_A	عدد أفوجادرو $(N_A = 6,023.10^{23})$
V	حجم المحلول مقدر باللتر (l).
C	التركيز المولي مقدر بـ $(mol.l^{-1})$
C_m	التركيز الكتلي مقدر بـ $(g.l^{-1})$

كثافة محلول d:

$d = \frac{\rho}{\rho_{eau}}$

ρ	الكتلة الحجمية للسائل $(g.l^{-1})$.
ρ_e	الكتلة الحجمية للماء $\rho_e = 1Kg.l^{-1}$

كثافة غاز d:

$d = \frac{\rho_g}{\rho_{air}} = \frac{m_g}{m_{air}}$

ρ_g	الكتلة الحجمية للغاز.
ρ_a	الكتلة الحجمية للهواء.
m_g	كتلة حجم من الغاز.
m_{air}	كتلة نفس الحجم من الهواء.

الكتلة الحجمية ρ:

$\rho = \frac{m}{V}$

m	الكتلة مقدرة بالغرام (g).
V	حجم المحلول مقدر باللتر (l)

قانون الغازات المثالية

$P.V = n.R.T$

P	ضغط الغاز مقدر بالبسكال (Pa)
V	حجم الغاز مقدر بالمتر مكعب (m^3)
n	كمية المادة مقدرة بالمول (mol).
R	ثابت الغازات المثالية $(R = 8,314j.mol^{-1}.K^{-1})$
T	درجة الحرارة بالكلفن (K) $(T = \theta(°C) + 273K)$

علاقة التركيز C بدلالة الكتلة المولية M والكثافة d وP (درجة النقاوة %):

$C = 10.\frac{P}{M}.d$

الناقلية G:

$G = \frac{I}{U} = \frac{1}{R} = \sigma.K = \sigma.\frac{S}{L}$

الناقلية النوعية σ:

$\sigma = \lambda.C = \lambda_{X^+}[X^+] + \lambda_{Y^-}[Y^-] + ..$

ثابت الخلية K:

$K = \frac{S}{L}$

G	الناقلية مقدرة بالسيمنس (S)
I	شدّة التيّار الكهربائي بالأمبير (A)
U	التوتر الكهربائي مقدر بالفولط (V)
R	المقاومة الكهربائية مقدرة بالأوم (Ω)
σ	الناقلية النوعية مقدرة بـ $(S.m^{-1})$
K	ثابت الخلية بالمتر (m).
S	مساحة سطح أحد لبوسي الخلية مقدر بالمتر مربّع (m^2)
L	البعد بين لبوسي الخلية مقدر بالمتر (m).
λ	الناقلية النوعية المولية الشاردية مقدرة بـ $(S.m^2.mol^{-1})$

قانون التمديد أو التخفيف:

$n_1 = n_2 \Rightarrow C_1.V_1 = C_2.V_2$

تمديد محلول تركيزه المولي C_1 أو تخفيفه هو إضافة الماء اليه للحصول على محلول جديد تركيزه C_2 أقل من تركيزه الأصلي أي $(C_2 < C_1)$ و$(V_1 < V_2)$

معامل التمديد F:

$F = \frac{C_1}{C_2} = \frac{V_2}{V_1}$

P	درجة النقاوة.

توجد $m(g)$ من المادة في $m'(g)$ من محلول تجاري ويوجد $P(g)$ من المادة في $100(g)$ من المحلول التجاري أي أن: $m = \frac{P.m'}{100}$

تفاعلات الأكسدة - ارجاع

☜ **المؤكسد:** نوع كيميائي قادر على اكتساب الكترون (e^-) او أكثر.

أمثلة: Cu^{+2}، Zn^{+2}، Cl_2 وI_2.

☜ **المرجع:** نوع كيميائي قادر على فقدان الكترون (e^-) او أكثر.

أمثلة: Cu، Zn، Cl^- و I^-

☜ **تفاعل الأكسدة:** تفاعل كيميائي يحدث فيه فقدان الكترون (e^-) او أكثر من طرف كيميائي (تكوين مؤكسد).

أمثلة: $Cu = Cu^{+2} + 2e^-$ ، $2I^- = I_2 + 2e^-$

☜ **تفاعل الارجاع:** تفاعل كيميائي يحدث فيه اكتساب الكترون (e^-) او أكثر من طرف كيميائي (تكوين مرجع).

أمثلة: $Cu^{+2} + 2e^- = Cu$ ، $I_2 + 2e^- = 2I^-$

بصفة عامة: تكتب المعادلة النصفية الالكترونية على الشكل:

$$Ox + ne^- = Red$$

(حيث: Ox هو المؤكسد وRed هو المرجع)

☜ **التفاعل أكسدة - ارجاع:** هو انتقال من الكترون او أكثر من مرجع Red_1 للثنائية Ox_1/Red_1 إلى مؤكسد Ox_2 لثنائية أخرى Ox_2/Red_2.

مثال: نعتبر المعادلتين النصفيتين:

$Ox_1 + ae^- = Red_1$ و $Red_2 = Ox_2 + be^-$

المعادلة أكسدة - ارجاع: $bOx_1 + aRed_2 = bRed_1 + aOx_2$

طريقة كتابة المعادلة الأكسدة إرجاع:

1- موازنة العدد الستوكيومتري للعنصر الأساسي $(Cl, Cr, Zn..)$.

2- نوازن ذرات الأكسجين O بإضافة الماء H_2O.

3- نوازن ذرات الهيدروجين H بإضافة H^+ أو H_3O^+.

4- نوازن الشحنة وذلك بإضافة الالكترونات e^-.

5- نقوم بجمع المعادلتين.

ملاحظة: المعادلة الاجمالية تكون فيها الأعداد السيتوكيومترية الأصغرية.

المدة المستغرقة في تحول كيميائي

- تحتاج أي ظاهرة كيميائية ما إلى وقت لتحدث قد يكون هذا الزمن قصيرا جدا وقد يكون طويلا جدا، تصنف التحولات الكيميائية إلى:

1- التحولات السريعة: تطور الجملة الكيميائية يصل الى حالته النهائية مباشرة عند التلامس بين التفاعلات (تفاعلات الانفجار، تفاعلات المعايرة).

2- التحولات البطيئة: تطور الجملة الكيميائية يصل الى حالته النهائية بعد عدّة ثواني، دقائق أو ساعات ويمكن تتبعها في المختبر (معظم تفاعلات أكسدة ارجاع).

3- التحولات البطيئة جدا: تطور الجملة الكيميائية يصل الى حالته النهائية بعد عدّة أيّام أو شهور ونقول عنها عاطلة حركيا (تفاعلات التخمر، الأسترة).

التقدم x

التقدم x: مقدار يعبر عنه بالمول (كمية مادة التفاعلات والنواتج في كل لحظة) والذي يسمح بوصف حالة جملة أثناء التحول الكيميائي وهو عدد مرات حدوث التفاعل الكيميائي.

التقدم النهائي x_f: التقدم الملاحظ عند توقف تطور الجملة الكيميائية.

التقدم الأعظمي x_{max}: هو التقدم الذي من أجله ينتهي التفاعل بانتهاء أحد أو كل المتفاعلات.

المتفاعل المحد: هو المتفاعل الذي يتم استهلاكه قبل كل المتفاعلات.

$x_f = x_{max}$ ☜ **التفاعل تام**. $x_f < x_{max}$ ☜ **التفاعل غير تام**.

المتابعة الزمنية لتحول كيميائي

الحركية الكيميائية هب دراسة التطور الزمني لتفاعل كيميائي وتهدف بالخصوص إلى تحديد تقدم التفاعل بدلالة الزمن $x = f(t)$ ولهذا الغرض نستعمل طرق فيزيائية وأخرى كيميائية:

☜ **طرق فيزيائية:** كقياس الناقلية وقياس الضغط وقياس الحجم وقياس الكتلة وقياس الـpH...

☜ **طرق كيميائية:** وتشمل المعايرة اللونية لأحد الأنواع الكيميائية الداخلة في التفاعل.

نربط المقدار المقاس (σ، pH، m، P، V...) بتقدم التفاعل $x(t)$ ثم ندرس التطور الزمني لهذا الأخير ونستنتج تركيب المزيج التفاعلي عند كل لحظة وذلك بالاعتماد على جدول تقدم التفاعل.

جدول تقدم التفاعل

A وB متفاعلان، C وD ناتجا التفاعل.

(α، β، γ و δ معاملات ستوكيومترية)

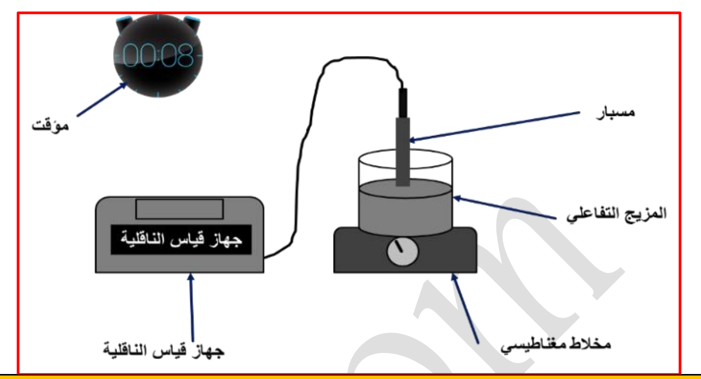
المزيج الستوكيومتري:

معناه: $\frac{n_0(A)}{\alpha} = \frac{n_0(B)}{\beta}$

معادلة التفاعل		αA	$+\ \beta B$	$=\ \gamma C$	$+\ \delta D$
الحالة	التقدم	كميات المادة بالمول (mol)			
الابتدائية	0	$n_0(A)$	$n_0(B)$	0	0
الانتقالية	x_t	$n_0(A) - \alpha x_t$	$n_0(B) - \beta x_t$	γx_t	δx_t
النهائية	x_{max}	$n_0(A) - \alpha x_{max}$	$n_0(B) - \beta x_{max}$	γx_{max}	δx_{max}

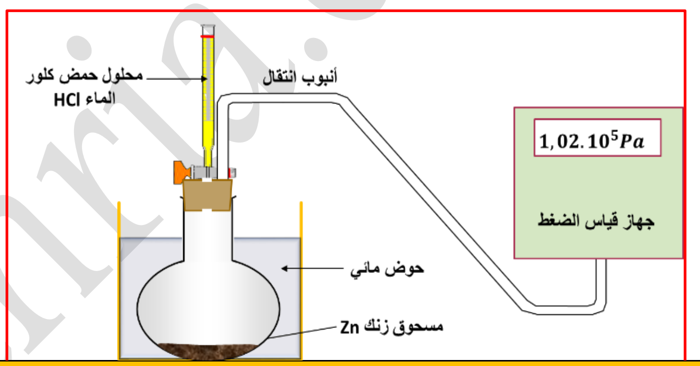
المتابعة الزمنية لتحول كيميائي عن طريق قياس الناقلية

متى نستعمل المتابعة بقياس الناقلية؟ ☜ نستعمل هذه الطريقة إذا استهلكت أو نتجت **شوارد** خلال التحول.



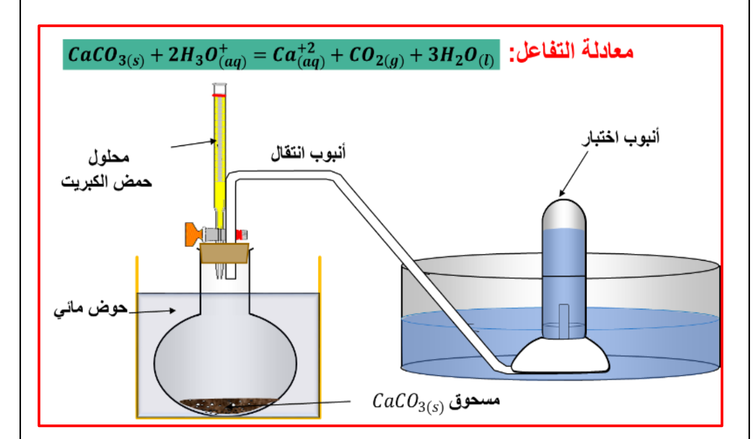
المتابعة الزمنية لتحول كيميائي عن طريق قياس الضغط

متى نستعمل المتابعة بقياس الضغط؟ ☜ نستعمل هذه الطريقة إذا استهلكت أو نتجت **غازات** خلال التحول.



المتابعة الزمنية لتحول كيميائي عن طريق قياس الحجم

متى نستعمل المتابعة بقياس الحجم؟ ☜ نستعمل هذه الطريقة إذا استهلكت أو نتجت **غازات** خلال التحول.



المتابعة الزمنية لتحول كيميائي عن طريق المعايرة اللونية

متى نستعمل المعايرة اللونية؟ ☜ ترتكز على معايرة أحد الأنواع الكيميائية الذي يتميز **بلونه** (قد نستعمل كاشف لونيا) وهي طريقة سهلة.

المعايرة: هي عملية كيميائية تحدث بين الأنواع الكيميائية الهدف منها تحديد تركيزي مجهول.

الخواص الأساسية لتفاعل المعايرة:

1- أن يكون التفاعل تاما وسريعا.

2- أن يكون وحيدا أي عدم تدخل التفاعلات الثانوية فيه.

3- أن نتمكن من تحديد نقطة التكافؤ بدقّة.

خطوات إيجاد كميات المادة بهذه الطريقة:

1- نعاير في لحظات مختلفة حجما من الوسط التفاعلي حجمه ثابت، بتفاعل سريع لتحديد كمية مادة النوع الكيميائي المدروس.

2- ننجز جدول التقدم للتفاعل الرئيسي.

3- نستخرج علاقة التقدم $x(t)$ في أي لحظة بدلالة كمية النوع الكيميائي المعاير.

4- نستنتج تركيب المزيج التفاعلي في كل لحظة.

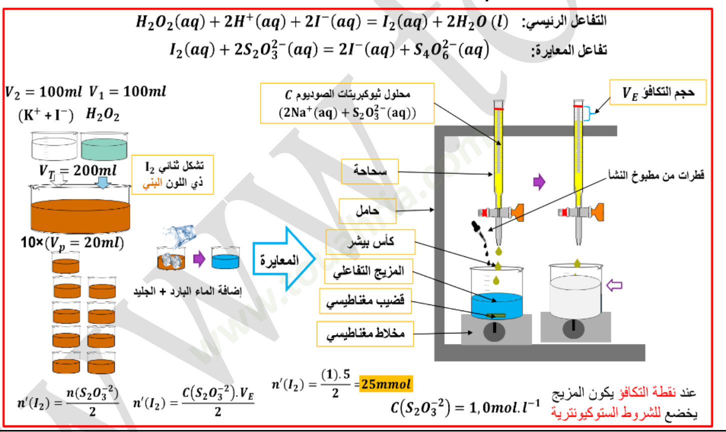
نقطة التكافؤ: ليكن التفاعل الكيميائي للمعايرة كالتالي:

$$\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$$

عند نقطة التكافؤ يتحقق قانون التكافؤ:

$$\frac{n(A)(\text{المعايَر})}{\alpha} = \frac{n(B)(\text{المعايِر})}{\beta}$$

$$\Rightarrow \frac{C_A \cdot V_A(\text{المعايَر})}{\alpha} = \frac{C_B \cdot V_E(\text{المعايِر})}{\beta}$$

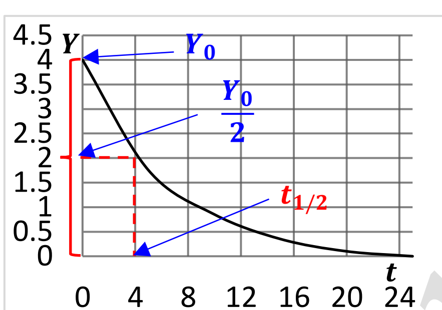


زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$

زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$: هو الزمن اللازم لبلوغ التفاعل نصف تقدمه النهائي أي: $(x_{t_{1/2}} = \frac{x_f}{2})$. (ملاحظة: Y مقدار قد يكون x، n، $[x]$، $[n]$، σ ...)

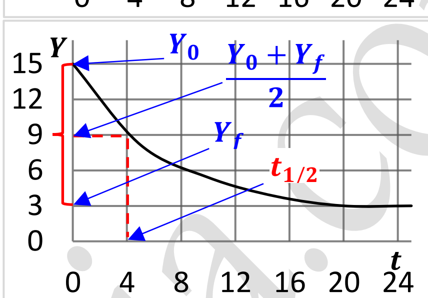
الحالة 01:

المنحنى يبدأ في اللحظة $t = 0$ من قيمة معينة Y_0 ويتناقص حتى ينعدم.



الحالة 02:

المنحنى يبدأ في اللحظة $t = 0$ من قيمة معينة Y_0 ويتناقص ليثبت عند قيمة أكبر من الصفر $Y_f > 0$.



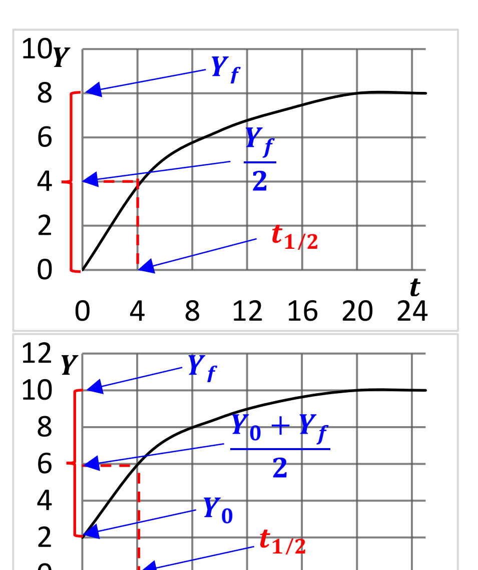
أهميته: معرفة زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ يمكننا من مقارنة تفاعلين من حيث السرعة وكذلك التحكم في التحول الكيميائي.

الحالة 03:

المنحنى يبدأ في اللحظة $t = 0$ من الصفر ويتزايد ليثبت عند قيمة أكبر Y_f.

الحالة 04:

المنحنى يبدأ في اللحظة $t = 0$ من قيمة أكبر من الصفر Y_0 ويتزايد ليثبت عند قيمة أكبر Y_f.



سرعة التفاعل والسرعة الحجمية للتفاعل

ليكن التفاعل التالي: $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

السرعة المتوسطة		
للتفاعل	لاختفاء نوع كيميائي	لتشكل نوع كيميائي
$v_m = \frac{\Delta x}{\Delta t}$	$v_m(A) = -\frac{\Delta n_A}{\Delta t}$	$v_m(C) = \frac{\Delta n_C}{\Delta t}$
السرعة اللحظية		
للتفاعل	لاختفاء نوع كيميائي	لتشكل نوع كيميائي
$v = \frac{dx}{dt}$	$v_A = -\frac{dn_A}{dt}$	$v_C = \frac{dn_C}{dt}$
السرعة الحجمية		
للتفاعل	لاختفاء نوع كيميائي	لتشكل نوع كيميائي
$v_V = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt}$	$v_V(A) = -\frac{1}{V}\frac{dn_A}{dt}$	$v_V(C) = \frac{1}{V}\frac{dn_C}{dt}$

العلاقة بين سرعة التفاعل وسرعة الاختفاء والتشكل

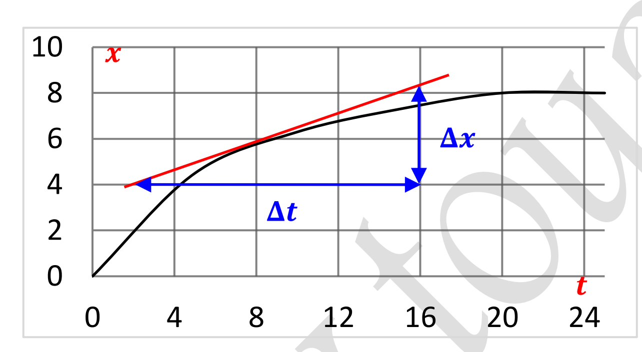
$$v = \frac{v_A}{\alpha} = \frac{v_B}{\beta} = \frac{v_C}{\gamma} = \frac{v_D}{\delta}$$

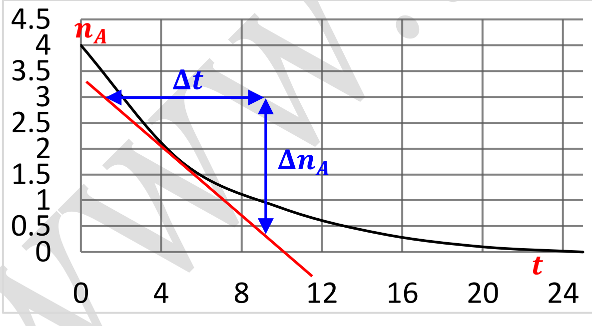
العلاقة بين السرعة الحجمية للتفاعل والسرعة الحجمية للاختفاء والتشكل

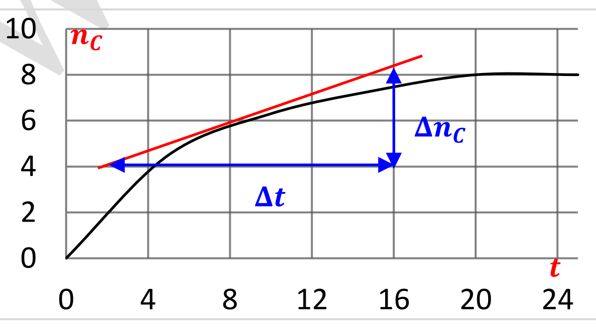
$$v_V = \frac{v_V(A)}{\alpha} = \frac{v_V(B)}{\beta} = \frac{v_V(C)}{\gamma} = \frac{v_V(D)}{\delta}$$

العلاقة بين سرعة التفاعل والسرعة الحجمية للتفاعل: $v_v = \frac{v}{V}$

السرعة الحجمية للتفاعل v_V: هي سرعة التفاعل من أجل وحدة الحجم للوسط التفاعلي. (حجم المزيج التفاعلي نعتبره ثابت).







العوامل الحركية

العامل الحركي: نسمي عاملا حركيا كل ما يغيّر في سرعة التفاعل.

1- درجة الحرارة: الجملة الكيميائية تتطور أسرع كلما ارتفعت درجة الحرارة (ان إضافة الماء البارد لتفاعل كيميائي يؤدي الى توقيف أو بطء التفاعل الكيميائي).

2- التركيز الابتدائي للمتفاعلات: كلما زاد التركيز الابتدائي للمتفاعلات، كلما كان التفاعل أسرع وكانت المدة المستغرقة أقلّ.

3- عامل سطح التلامس: ان زيادة سطح التلامس بين المتفاعلات يجعل التفاعل يتم بسرعة أكبر.

4- عامل الوسيط: هو نوع كيميائي يسرع التفاعل الكيميائي دون أن يظهر في معادلة التفاعل ولا يغير الحالة النهائية للجملة الكيميائية.

5- عوامل أخرى: عامل الضغط، عامل الزمن، عامل الضوء.

التفسير المجهري لتأثير العوامل الحركية

ينتج التفاعل الكيميائي عن الاصطدامات الفعالة للأفراد الكيميائية (ذرات، جزيئات، شوارد) المتفاعلة حيث تتكسر الروابط لتشكل روابط أخرى بسبب الطاقة الحركية الكافية للأفراد وكذلك لتوجهها المناسب.

التصادم الفعال: هو التصادم الذي ينتج عنه تفاعل كيميائي.

تأثير العوامل الحركية على التصادم:

01 - عندما تكون درجة الحرارة مرتفعة تكون حركة الأفراد الكيميائية كبيرة ويكون تواتر الاصطدامات الفعالة أكبر بحيث يكون التحول أسرع.

02 - كلما كان عدد الافراد الكيميائية في وحدة الحجم اكبر (التركيز المولي الابتدائي) كان تواتر الاصطدامات الفعالة أكبر ، وكان التحول أسرع.

شروط التصادم الفعال (المثمر):

01 - أن تتخذ الجزيئات المتصادمة الوضع المناسب من حيث المسافة والاتجاه.

02 - أن لا تقل طاقة الجزيئات المتصادمة عن الطاقة المنشطة.

التعريفات

حجم التكافؤ: حجم المحلول المعايِر المضاف عند تغير لون الكاشف.

الكاشف الملون: هي مركبات تعطي تغير فيزيائي ملحوظ (اللون) عند تغير الوسط بسبب تغير تركيبها الكيميائي.

الشوارد الخاملة (أو المتفرجة): هي الشوارد التي لا تدخل في التفاعل ويبقى تركيزها ثابتا حتى نهاية التفاعل.

عملية السقي: هي عملية إضافة الماء البارد والجليد للمزيج التفاعلي أو وضعه في حمام جليدي لإيقاف تطور التفاعل أثناء عملية المعايرة.

الأسئلة النظرية

لماذا نضيف الماء البارد والجليد للمزيج التفاعلي أثناء المعايرة؟

لإيقاف التفاعل وتطور الجملة الكيميائية لتحديد حجم التكافؤ بدقّة.

ماذا تسمى هذه العملية (إضافة الماء البارد والجليد)؟

عملية السقي.

لماذا تتزايد قيم الناقلية النوعية مع مرور الزمن أثناء تحول كيميائي؟

لتزايد تركيز الشوارد الناتجة اكثر من تركيز الشوارد المتفاعلة ان وجدت.

لماذا تكون قيمة الناقلية النوعية معدومة في اللحظة $t = 0$؟

تكون معدومة لعدم وجود شوارد بداية التفاعل الكيميائي.

ماهي الأداة المخبرية المستعملة لأخذ حجم من المزيج التفاعلي؟

نستعمل ماصة على حسب الحجم المراد أخذه (20 مل، 15مل،..).

كيف نتعرف تجريبيا على نقطة التكافؤ؟

لحظة تغيّر لون الكاشف المستخدم.

ماهي خواص تفاعل المعايرة؟

سريع، وحيد وتام.

لماذا أو متى يمكننا متابعة تحول كيميائي عن طريق قياس الناقلية؟

لوجود شوارد مشاركة في التفاعل الكيميائي (مستهلكة أو ناتجة).

عند إضافة الماء المقطر للمزيج التفاعلي ما هو المتغيّر والثابت؟

المتغيّر:

- تركيز مختلف الأنواع الكيميائية المشاركة في التفاعل الكيميائية.
- سرعة التفاعل (تتناقص بسبب تناقص تراكيز المتفاعلات وبالتالي تناقص التصادم الفعال).
- زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ (يزيد لتناقص سرعة التفاعل)

الثابت:

- التقدم الأعظمي x_{max} تبقى قيمته ثابتة.
- تركيب المزيج التفاعلي (كمية المادة) في الحالة النهائية.